

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141071

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/96
H01M 4/88
H01M 8/10

(21)Application number : 2000-332813

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000

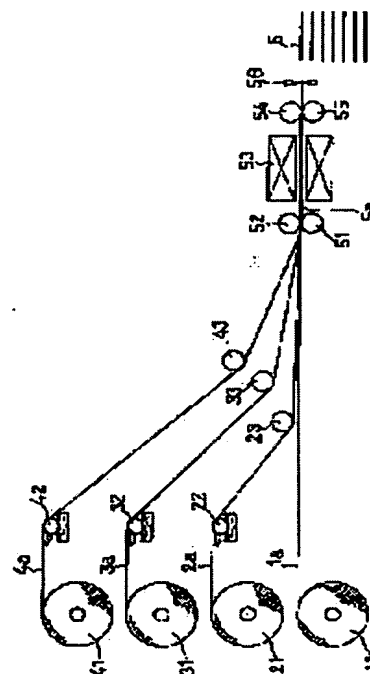
(72)Inventor : KOBAYASHI SUSUMU
HOSAKA MASATO

(54) POROUS ELECTRODE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single carbon fiber electrode with water-repellent gradient.

SOLUTION: A plurality of conductive carbon fiber sheets with different degree of graphitization, graphite orientation, or different densities of their hydrophilic group/water-repellent group are bonded with graphitized material, to make up a porous electrode for a fuel cell. The electrode is manufactured by processes in which a plurality of carbon fiber sheets given conductive carbons of different graphitization or graphic orientation degrees are pasted with binder for graphitization and the plurality of the laminated carbon fiber sheets are graphitized under the same conditions.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-141071

(P2002-141071A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

| (51) IntCl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-リ-ト* (参考) |
|--------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/96 | | H 0 1 M 4/96 | B 5 H 0 1 8 |
| 4/88 | | 4/88 | M 5 H 0 2 6 |
| 8/10 | | 8/10 | C |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-332813 (P2000-332813)

(22) 出願日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(71) 出願人 00005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小林 晋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 保坂 正人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

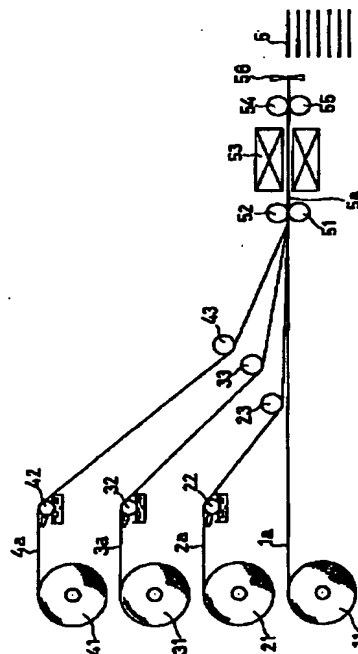
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用多孔質電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 撥水性勾配を有する、単一の炭素繊維電極を提供する。

【解決手段】 黒鉛化度、黒鉛配向性、または親水基／撥水基の密度の異なる複数の導電性カーボン繊維シートが、黒鉛化物で結着されている燃料電池用多孔質電極。この電極は、黒鉛化度または黒鉛配向性の異なる導電性カーボンを与える複数の炭素繊維シートを黒鉛化するバインダーで張り合わせる工程、および張り合わされた複数の炭素繊維シートを同一条件で黒鉛化する工程により製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛化度または黒鉛配向性の異なる複数の導電性カーボン繊維シートが、黒鉛化物で結着されていることを特徴とする燃料電池用多孔質電極。

【請求項2】 親水基および撥水基の少なくとも一方の密度の異なる複数の導電性カーボン繊維シートが、黒鉛化物で結着されていることを特徴とする燃料電池用多孔質電極。

【請求項3】 黒鉛化度または黒鉛配向性の異なる導電性カーボンを与える複数の炭素繊維シートを黒鉛化するバインダーで張り合わせる工程、および張り合わされた複数の炭素繊維シートを同一条件で黒鉛化する工程を有することを特徴とする燃料電池用多孔質電極の製造方法。

【請求項4】 さらに、親水化処理する工程を有する請求項3記載の燃料電池用多孔質電極の製造方法。

【請求項5】 さらに、撥水処理する工程を有する請求項4記載の燃料電池用多孔質電極の製造方法。

【請求項6】 前記複数の炭素繊維シートのうち少なくとも2種のシートが、PAN系、ピッチ系、セルロース系、およびフェノール系からなる炭素繊維材料群より選ばれた相互に異なる材料からなる請求項3記載の燃料電池用多孔質電極の製造方法。

【請求項7】 前記複数の炭素繊維シートのうち少なくとも2種のシートが、同じ炭素繊維材料から構成され、かつ単量体の重合化、紡糸化、安定化、および炭化のうち少なくとも一つの工程の処理温度または処理時間が異なる請求項3記載の燃料電池用多孔質電極の製造方法。

【請求項8】 導電性カーボン繊維からなる多孔質電極を具備し、前記電極の黒鉛化度、黒鉛配向性、親水基密度および撥水基密度の少なくとも1つが、電解質側から外側層へ減少または増加していることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池、特に、高分子電解質型燃料電池の多孔質電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜の一方を水素等の燃料ガスに、他方を酸素にそれぞれ暴露し、水素イオン伝導性高分子電解質膜を介した化学反応によって水を合成し、これによって生じる反応エネルギーを電気的に取り出すことを基本原理としている。すなわち、導電性セバレータのガス流路内に導入された反応ガスは、多孔質電極を通過して高分子電解質膜に到達して化学反応を起こし、その化学反応により生じた電位は多孔質電極を通じて導電性セバレータに回収される。多孔質電極には、良好な通電性、通気性、水透過性及び耐食性が求められる。そこで、炭

素繊維（安定化工程を経て1000℃程度で焼成した繊維で、グラファイト化度50%程度のもの。以降これを炭素繊維と呼ぶ。）を抄紙あるいは織布して構造的に通気性を持たせたシートとした後（以降これを炭化抄紙あるいは炭化織布という。）、これを2000℃以上で熱処理してグラファイト化度80%以上のグラファイト抄紙あるいはグラファイト織布とし、グラファイトカーボンの持つ良好な通電性、耐食性、および撥水性を利用するという手法が用いられる。

【0003】 高分子電解質型燃料電池の原理上、燃料極にはイオン伝導に与る水を供給する必要がある、一方の酸素極では水が生成する。従って、基本的には、燃料極側の多孔質電極は、供給された水を速やかに高分子電解質膜に透過し、一方酸素極側の多孔質電極は、生成水を速やかに高分子電解質膜から排除することが望ましい。しかしながら、例えば純水素ガス、純メタンガスあるいは部分酸化改質ガス等の、水分を含まない燃料ガスを用いる場合には、供給水が必要であり、その供給水が速やかに電解質膜に移動する必要がある。水蒸気改質ガス、オートサーマル改質ガス等の燃料ガスに水分が多量に含まれている場合には、電解質膜への過剰な水分の移動を阻害することが望ましい。また、パワーが重視されるため、高電流密度で運転される自動車用燃料電池では、高電流密度により生じる多量の生成水を速やかに排除しなければならない。一方、効率を重視するために、低電流密度で運転されるコージェネレーションシステム用燃料電池では、生成水の発生があまり問題視されない。このように、用途や運転条件によって、電極に要請される親水性および撥水性はおのずから異なる。このため、電極の厚み方向に撥水性の勾配を持たせて、水分透過の方向性や程度を、用途や運転条件に合わせて使い分け、運転制御を容易化することが試みられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような目的で、施す化学修飾方法や、撥水材の充填量等の異なる、複数の電極を重ね合わせて撥水性の勾配を持たせることが検討されている。複数の電極を重ね合わせた場合、電極同士の接触抵抗により内部抵抗が大きくなり、電池特性を悪化させるので、上記の効果が相殺されてしまうという問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の燃料電池用多孔質電極は、黒鉛化度または黒鉛配向性の異なる複数の導電性カーボン繊維シートが、黒鉛化物で結着されていることを特徴とする。また、本発明は、親水基および撥水基の少なくとも一方の密度の異なる複数の導電性カーボン繊維シートが、黒鉛化物で結着されていることを特徴とする燃料電池用多孔質電極を提供する。

【0006】 本発明の燃料電池用多孔質電極の製造方法は、黒鉛化度または黒鉛配向性の異なる導電性カーボン

を与える複数の炭素繊維シートを黒鉛化するバインダーで張り合わせる工程、および張り合わされた複数の炭素繊維シートを同一条件で黒鉛化する工程を有する。この多孔質電極の製造方法においては、さらに、親水化処理する工程を有することが好ましい。さらに、撥水処理する工程を有することが好ましい。前記複数の炭素繊維シートのうち少なくとも2種のシートは、PAN系、ピッチ系、セルロース系、およびフェノール系からなる炭素繊維材料群より選ばれた相互に異なる材料からなることが好ましい。前記複数の炭素繊維シートのうち少なくとも2種のシートが、同じ炭素繊維材料から構成され、かつ単体の重合化、紡糸化、安定化、および炭化のうち少なくとも一つの工程の処理温度または処理時間が異なることが好ましい。本発明は、また、導電性カーボン繊維からなる多孔質電極を具備し、前記電極の黒鉛化度、黒鉛配向性、親水基密度および撥水基密度の少なくとも1つが、電解質側から外側層へ減少または増加している高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】PAN系、ピッチ系、レーヨン系（セルロース系）、およびフェノール系（カイノール系）のグラファイトファイバーは、その出発物質の性状に由来して、到達可能な黒鉛化度が異なる。例えば、PAN系及びメソフェーズピッチ系（液晶ピッチまたは異方性ピッチともいう）では、紡糸段階で配向性のよい長繊維が得られ、かつ出発物質の構造が簡単であり容易にベンゼン環形成が可能であるため、これを炭化、黒鉛化した場合に高結晶配向性で、高黒鉛化度の電極が得られる。これに対し、レーヨン系、フェノール系では、出発物質の複雑さゆえのベンゼン環形成の困難さ、原料由来の結晶配向性の低さ等により、結晶配向性および黒鉛化度はともに低いものとなる。このことを利用し、これらの複数の炭化繊維あるいは炭化抄紙を、バインダーで張り合わせた後、同一条件で黒鉛化することによって、各層で結晶配向性および黒鉛化度が異なり、従って、撥水勾配を有する、単一の電極を容易に作製することが可能である。

【0008】同一の系に属するグラファイトファイバーであっても、製造条件、例えば温度、時間を変えることにより、配向性、黒鉛化度の異なる電極を得ることが可能である。例えば、ピッチ系では、デカントオイル（石油精製蒸留塔の底油）を400℃程度で処理してベンゼン環を部分的に縮重合して異方性とし、等方性部分との混合物（メソフェーズピッチないし液晶ピッチ）を紡糸して配向させ、その後、安定化、炭化、および黒鉛化を行わせてグラファイトファイバーを得る。このとき、メソフェーズピッチ製造の段階における処理温度ないし処理時間を加減することにより、異方性部分と等方性部分の割合および異方性部分の重合度を制御し、さらに紡糸温度を加減することにより、配向性の異なる糸を得ること

とができ、これは最終的にグラファイトファイバーの結晶配向性、黒鉛化度に反映する。また、例えば、PAN系グラファイトファイバーは、大まかに以下の工程で作られ、いずれの工程が不完全であっても、黒鉛化度の高いファイバーは得られない。

【0009】1) PAN繊維の製造工程（単体を重合し、紡糸する段階）

2) 酸化工程（200℃～300℃において、空気酸化による繊維の安定化）

10 3) 前炭化工程（400℃～900℃、窒素中において、脱青酸による環縮合）

4) 炭化工程（900～1500℃、窒素中において、脱窒素による環縮合とグラファイト構造生成）

5) 黒鉛化工程（2000℃以上、グラファイト結晶の発達）

【0010】従って、例えば炭化工程での処理温度の低減、処理時間の制御により、配向特性やグラファイト構造の異なる複数の炭素繊維を作製し、これを抄紙ないし織布した複数の炭素繊維シートを、バインダーで張り合わせた後、同一条件で黒鉛化することによって、各層で結晶配向性、黒鉛化度が異なり、従って、撥水勾配を有する、単一の電極を容易に作製することができる。

【0011】上記のようにして得られる配向性、黒鉛化度の異なる複数層からなる単一電極を、適当な方法で化学修飾することにより、撥水勾配量及び序列を調整することが可能である。すなわち、配向性、黒鉛化度の高い層は、グラファイト結晶が化学的に不活性であること、および配向性が高いため内部に修飾基が入りこむ余地がないことから、化学的修飾が困難である。一方、配向性、黒鉛化度の低い層は、その逆で、化学修飾が容易である。従って、上記電極を例えば硝酸酸化、電解酸化（陽極酸化）、水蒸気酸化などの手法で親水化処理した場合には、本来の撥水勾配序列に従って、その勾配量が増強される。逆に、上記親水化処理を行った後に、例えばフルオロカーボン系撥水処理剤で撥水処理を行った場合には、親水基がフッ素フルオロカーボンで修飾されるため、本来の撥水勾配序列とは逆方向の撥水序列を持つこととなり、その撥水性は本来の撥水性を上回ることとなる。このように、上記の電極製作プロセスと、化学修飾プロセスを組み合わせると、所望の序列及び強度の親水/撥水機能を有する単一電極を作ることが可能である。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》図1に示す装置により、以下の炭化抄紙原反をピッチ系バインダーで結着した後、不活性ガス雰囲気下で2450℃、3時間の黒鉛化を行い、4層からなる単一電極X1を作製した。

第1層：メソフェーズピッチ系炭化抄紙（繊維径12μm、繊維長5mm、厚み150μm）

50 第2層：高弾性PAN系炭化抄紙（繊維径6.5μm、

繊維長5mm、厚み150 μ m)

第3層：等方性ピッチ系炭化抄紙（繊維径13 μ m、繊維長2mm、厚み80 μ m）

第4層：フェノール系炭化抄紙（繊維径11 μ m、繊維長2mm、厚み80 μ m）

【0013】図1の装置を説明する。ロール11、12、13および14からそれぞれ第1層の炭化抄紙原反1a、第2層の炭化抄紙原反2a、第3層の炭化抄紙原反3a、および第4層の炭化抄紙原反4aが繰り出される。炭化抄紙2a、3aおよび4aには、それぞれ塗工
10 ロール22、32および42によりバインダーが塗工され、これらはロール23、33および43を経て、ロール51と52により炭化抄紙1a上に接合される。4層一体に接合された炭化抄紙5aは、次に焼成炉53で黒鉛化され、ロール54および55を通過した後、カッター56により個々の電極サイズに切断される。こうして4層からなる単一の導電性カーボン繊維シート5が得られる。

【0014】上記のシート5を固定用ガラスに接着した後研磨し、図3に示すように、各層の研磨面を露出させた。この研磨面に対し、図4に10で示すように、様々な濡れ指数標準液を滴下して各層の撥水性を評価した。撥水性の評価は、しみ込んだ標準液のうちで最も大きな表面張力を有する液の表面張力をその層の撥水性の指標*

*とした。撥水性の指標は、値が小さいほど撥水性であることを示す。濡れ指数標準液は、表面張力が23mN/cm〜72mN/cmのものを使用した。撥水性の評価結果、および各層のX線回折パターンを図5に示す。図5の(a)、(b)、(c)および(d)は、それぞれ第1層、第2層、第3層および第4層の特性を表す。図5から明らかなように、配向性、黒鉛化度の高いメソフェーズピッチ系、およびPAN系の炭化抄紙由来の層は、高い撥水性を持っている。一方、配向性、黒鉛化度の低い等方性ピッチ系およびフェノール系の炭化抄紙由来の層は、撥水性が低い。つまり、上記のシート5は、配向性、黒鉛化度由来の撥水勾配を有する。

【0015】上記のシートからなる電極をX1とする。次に、電極X1を2%硝酸で30分間還流して表面に水酸基を付加した。これを電極X2とする。電極X2の水酸基を撥水处理剤へブタデカフルオロデシルトリクロシランで撥水处理した。これを電極X3とする。電極X1を10%硝酸で2時間還流して表面に水酸基を付加した電極をX4、電極X4の水酸基を撥水处理剤へブタデカフルオロデシルトリクロシランで撥水处理した電極をX5とする。これらの電極について、前記と同様にして撥水性を評価した。その結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

| | 第1層 | 第2層 | 第3層 | 第4層 |
|------|-----|-----|-----|-----|
| 電極X1 | 43 | 49 | 57 | 69 |
| 電極X2 | 67 | 72 | 72 | 72 |
| 電極X3 | 35 | 32 | 28 | 26 |
| 電極X4 | 72 | 72 | 72 | 72 |
| 電極X5 | 29 | 27 | 25 | 23 |

【0017】表1から明らかなように、電極X2及び電極X4は、電極X1の撥水勾配序列に従って、その勾配量が増強されており、その程度は処理プロセスに応じて制御可能であった。逆に電極X3及び電極X5では、電極X1の撥水勾配序列とは逆方向の撥水序列を持ち、かつその撥水能は電極X1の撥水能を上回り、その程度は電極X2及びX4の親水性に依存していた。このように、前述の電極製作プロセスと、化学修飾プロセスの組み合わせによって、任意の序列および強度の撥水能力を有する単一電極を作ることが可能となる。また、電極の内部抵抗は、通常用いられるPAN系、ピッチ系の単一電極とほぼ同等であった。

【0018】図6は上記電極を評価するための2セルの燃料電池の構成を示す。高分子電解質膜61、その一方の面に接合した燃料極62、および電解質膜の他方の面に接合した空気極63からなる2個のMEA、両MEA間に挿入した導電性セパレータ板64、MEAの外側に配した各2枚ずつの導電性セパレータ板65、66、お

よび67、68、並びにガスケット69が図示しない締結具により結合されている。セパレータ板64は両面にガス流路70を、またセパレータ板65および67は片面にガス流路71および72をそれぞれ有する。燃料極に面するガス流路は燃料ガスを、また空気極に面するガス流路は空気をそれぞれ電極に供給する。また、セパレータ板65の溝73とセパレータ板66との間、およびセパレータ板68の溝74とセパレータ板67との間に形成される流路には、冷却水が供給される。

【0019】次に、比表面積が800m²/g、DBP吸油量が360ml/100gのケッチェンブラックE C（ケッチェンブラック・インターナショナル社製ファーンズブラック）に、白金を重量比1：1の割合で担持させた。この触媒粉末10gに、水35gおよび水素イオン伝導性高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子社製、商品名：9%FFS）59gを混合し、超音波攪拌機を用いて分散させて、触媒層インクを作製した。この触媒層インクを、ポリプロピレンフィルム（東レ社製、

商品名：トレファン50-2500)上に塗工し、乾燥して触媒層を作製した。得られた触媒層を所定のサイズ6cm×6cmにカットした。こうして作製した触媒層を、サイズ12cm×12cmの高分子電解質膜(米国デュボン社のNafion112膜)の両面に転写した。

【0020】ポリテトラフルオロエチレン微粉末(ダイキン工業(株)製)とアセチレンブラック(電気化学工業(株)製)とを重量比1:4の比率で含む水性インクを調製した。このインクを上記の電極X1の第1層に塗布し、350℃で20分間焼成して電極表面に撥水層を形成した。焼成後の撥水層密度は、電極の単位面積当たり2.0mg/cm²であった。市販のPAN系電極(東レ(株)のTGP-120、単層)Rにも同様にして撥水層を形成した。これらの撥水層を形成した電極X1を燃料極、PAN系電極を空気極として、それらの撥水層が電解質膜側となるように、前記の触媒層を接合した電解質膜に温度130℃、圧力15kg/cm²でホットプレスにより接合してMEAを作製した。このMEAを用いて図6に示すような構成の電池X1を組み立てた。同様に、燃料極として、電極X4の第1層に撥水層を形成したものをを用いてMEAを作製した。また、燃料極として、空気極と同じものをを用いてMEAを作製した。これらのMEAを用いて組み立てた電池をそれぞれX4およびRとする。これらの燃料電池を75℃に保持し、燃料極に加湿した純水を、空気極に加湿した空気(バブラー温度60℃)をそれぞれ供給し、燃料ガス利用率を70%、空気利用率を40%として運転させた。水素ガスを加湿するためのバブラー温度と電流密度300mA/cm²における電池電圧との関係を図7に示す。電極X1、X4を用いた電池は、比較例に比べて低加湿域における特性が優れている。従って、燃料電池運転に際して、供給水の低減に有効である。これは、撥水勾配により供給水が速やかに電解質膜に透過し、かつ逆流せずに消費されることによるものと推測される。

【0021】燃料極に比較例の電極Rを、空気極に電極X2を第1層が電解質膜に接するようにそれぞれ接合してMEAを構成した。電極RおよびX2はそれらの電解質膜と接する側には撥水層が形成されている。この電池は、低電流密度の運転では、空気極側の無加湿運転が可能であった。これは、電極X2が適度の保湿性を持ち、なおかつ撥水勾配があることから、余剰の水はセパレータ側に排除されることによるものと推定される。電極X2は、効率が重視されるために低電流密度で運転されるコージェネレーションシステム用燃料電池の供給水低減に有効である。

【0022】燃料極に電極X3及びX5を、撥水層を形

成した第4層が電解質膜に接するように配置し、空気極に比較例の電極Rをその撥水層が電解質膜に接するように配した電池X3及びX5について、高加湿運転における燃料ガス加湿量と電池電圧との関係を図8に示す。図8から明らかなように、電極X3及びX5は、全体の撥水性が増強され、なおかつ撥水勾配により電解質膜側への水の透過を阻害するために、高加湿運転条件におけるフラッディング、すなわち多孔質電極が水で目詰まりし、ガス透過を阻害する現象、が起こりにくかった。従って、電極X3およびX5は、特にメタン、メタノール等を水蒸気改質した燃料ガスを使用する場合に、燃料ガスに含まれる過剰な水蒸気が燃料極でフラッディングを起こすのを防止する上で有効である。

【0023】燃料極に比較例の電極Rを、空気極に電極X3及び電極X5を第4層が電解質膜に接するように用いてMEAを作製した。いずれの電極も電解質膜と接する側には撥水層が形成されている。これらの電池は、特に多量の生成水の発生する高電流密度運転において、空気極側のフラッディングが抑制された(図9)。これは、電極X3及びX5は、全体の撥水性が増強され、なおかつ撥水勾配により電解質膜側からの生成水の排除が速やかであるためと推定される。従って、特に、高電流密度が要求され、負荷変動の大きい自動車用燃料電池に適している。

【0024】上述のように、燃料電池の水分管理は、電池用途や通常行われる運転条件によって適切な使い分けが必要である。本発明によれば、電極の電気特性を犠牲にすることなく電極に撥水/親水勾配をつけることが可能であり、運転管理の容易さに寄与する。

【0025】《実施例2》デカントオイルを不活性ガス雰囲気下で、以下に示す3種類の処理時間、400℃に加熱して複数のメソフェーズピッチを調製した。これらのメソフェーズピッチを380℃で紡糸し、300℃で安定化处理および1200℃で炭化処理を行って炭素繊維とした。これらを抄紙して複数の炭化抄紙を形成し、これらをバインダーを用いて積層し、2700℃で黒鉛化して、3層からなる単一電極Y1を得た。この単一電極を2%硝酸で30分間還流して表面に水酸基を付加した。これを電極Y2とする。電極Y2の水酸基を撥水処理剤、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランで撥水处理した。これを電極Y3とする。これらの電極について、前記と同様にして撥水性を評価した。その結果を表2に示す。これらの単一電極の燃料電池への適用法は、実施例1と同様であり、その効果も実施例1と同様に良好なものであった。

【0026】

【表2】

| | デカントオイル処理時間 | Y1 | Y2 | Y3 |
|-----|-------------|----|----|----|
| 第1層 | 1Hr | 62 | 72 | 24 |
| 第2層 | 2Hr | 51 | 72 | 28 |
| 第3層 | 3Hr | 42 | 63 | 33 |

【0027】《実施例3》前炭化工程まで終了した、PAN系前炭化繊維を、以下に示す3種類の処理温度で炭化し、それぞれを抄紙して炭化抄紙を形成した。これらの炭化抄紙をバインダーを用いて積層し、2500℃で黒鉛化して、3層からなる単一電極Z1を得た。この単一電極を2%硝酸で30分間還流して表面に水酸基を付加した。これを電極Z2とする。電極Z2の水酸基を撥水処理剤、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン*

※で撥水处理した。これを電極Z3とする。これらの電極について、同様の撥水性評価をした。その結果を表3に示す。これらの単一電極の燃料電池への適用法は、実施例1と同様であり、その効果も実施例1と同様に良好なものであった。

【0028】

【表3】

| | 炭化温度 | Y1 | Y2 | Y3 |
|-----|-------|----|----|----|
| 第1層 | 1000℃ | 58 | 72 | 23 |
| 第2層 | 1300℃ | 49 | 72 | 27 |
| 第3層 | 1500℃ | 40 | 61 | 32 |

【0029】実施例2及び3については、各系における炭素繊維製造条件を制御することにより、最終的にグラファイトペーパーないしグラファイトクロスの配向性、黒鉛化度を制御し、それを化学修飾して撥水勾配を制御するという手法自体に特色のあるものである。従って、実施例2では、デカントオイル処理時間以外のプロセス要因、すなわち処理温度、紡糸温度、炭化温度などを、また実施例3では、炭化温度以外のプロセス要因、すなわち安定化、前炭化の時間及び温度などをそれぞれ制御することにより、同様の効果を得ることも可能である。さらにこれらはピッチ系、PAN系の炭素繊維への適用のみにとどまらないことは言うまでもない。

【0030】

【発明の効果】以上のように本発明による電極は、従来の単一電極に遜色ない優れた電気特性を有したまま、燃料電池の用途、運転条件に合わせた適切な水分管理を可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において複数の炭化抄紙原反から単一の電極を作製する工程を示す図である。

【図2】4層の炭素繊維シートからなる電極の縦断面図である。

※【図3】同電極の各層を露出させた状態を示す縦断面図である。

【図4】同電極の各層の撥水性を評価する様子を示す平面図である。

【図5】同電極の各層のX線回折パターンと撥水性の指標を示す図である。

【図6】本発明の実施例における燃料電池の構成を示す縦断面図である。

【図7】本発明の実施例の電池の空気極のバブラー温度と電池電圧との関係を示す図である。

【図8】本発明の他の実施例の電池の燃料極のバブラー温度と電池電圧との関係を示す図である。

【図9】同電池の空気利用率と電池電圧との関係を示す図である。

【符号の説明】

1、2、3、4 電極を構成する炭素繊維シート

5 電極

1a、2a、3a、4a 原反シート

22、32、42 バインダー塗工ロール

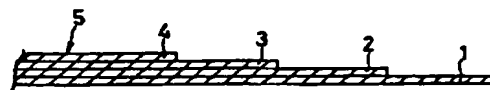
53 焼成炉

56 カッター

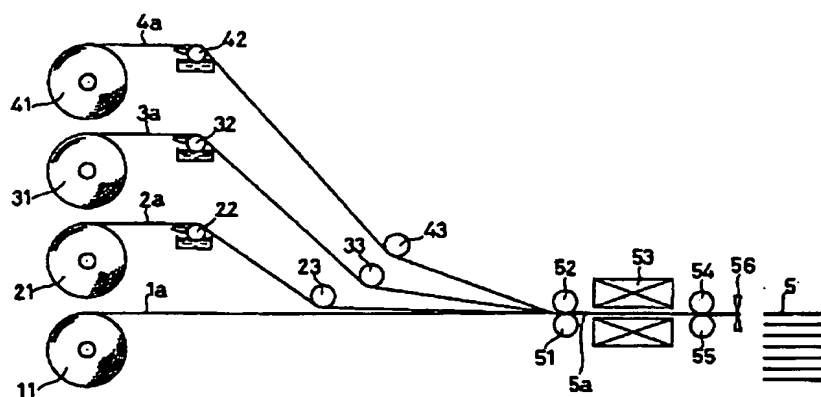
【図2】



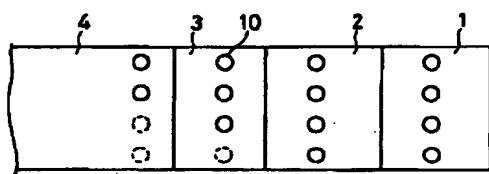
【図3】



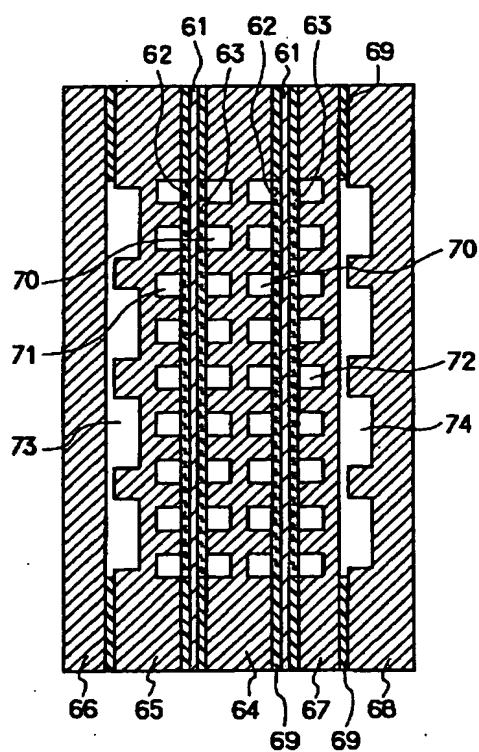
【図1】



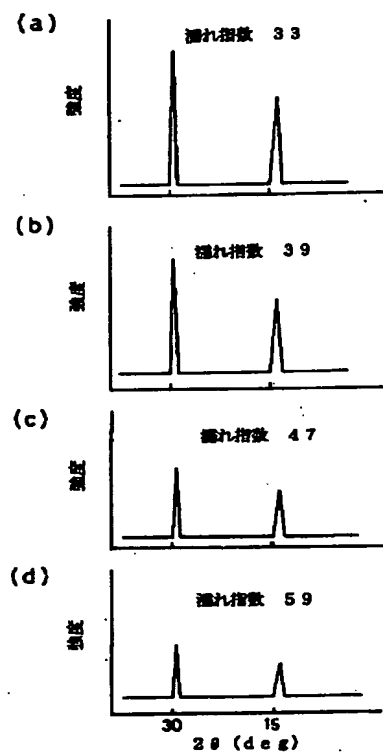
【図4】



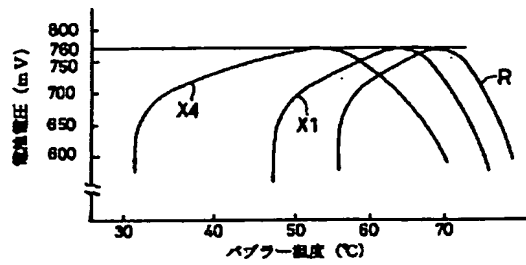
【図6】



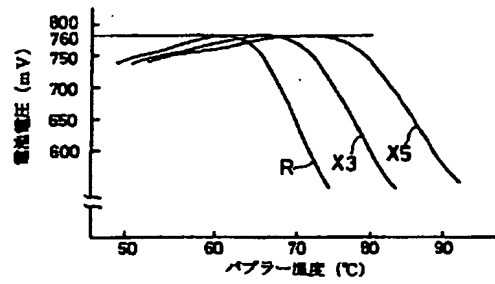
【図5】



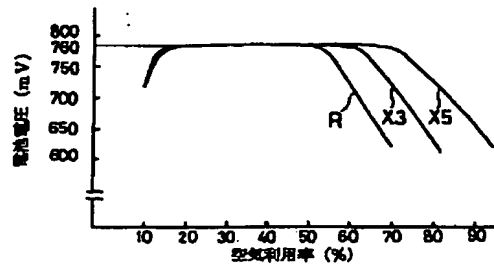
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 BB01
 DD06 EE05 EE06 HH08 HH10
 5H026 AA06 BB00 BB01 CC03 CX03
 CX07 EE05 EE06 HH08 HH10